

DERWENT-ACC-NO: 1993-357271

DERWENT-WEEK: 199345

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fine open fine cell foamed polysulphone part -
has at least one side skin layer and is used for
filter membrane, carriers, etc.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0062514 (March 18, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 05262910 A	October 12, 1993	N/A
006 C08J 009/28		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 05262910A	N/A	1992JP-0062514
March 18, 1992		

INT-CL (IPC): B01D069/08, C08J009/28 , C08L081/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05262910A

BASIC-ABSTRACT:

The foamed part made from a polysulphone polymer, has at least one side skin layer, and satisfies the following formulae (1)-(4).

S is upto 2 (1) (where S is thickness of skin layer (micron)).

K is upto 10 (2) (where K is average dia. of cell (micron)).

A is upto 1000 (3) (where A is Gurley value (sec/50cc)) and

Prepn. of the part involves dissolving polysulphone polymer in sulpholane,
where its surface layers are subjected to a phase sepn., and dipping the

resulting dope in a coagulating medium comprising mainly water to give a coagulated film. The polysulphone polymer is e.g.; 'Ude IP-3500' (RTM).

USE/ADVANTAGE - The foamed part is also used for battery separators, and slow-release carriers, it has high resistance to heat, acids, alkali, and chemicals.

In an example, 13 pts.wt. of Ude IP-3500 was dissolved in 87 pts.wt. of sulpholane to give a dope. The dope was heated at 50 deg.C. and cast on a glass plate with a temp. of 50 deg.C. by the use of an applicator to give a filmy dope layer with a thickness of 250 microns m. After an open time of 60 sec., the dope layer was dipped in a water-glycerine (75:25) soln. for 300 sec., washed, and dried to give the polysulphone open cell foamed part. The foamed part had an S of 0.3 microns m, a K of 0.5 micron m, and A of 430 sec/50cc, and a x of 70 vol.%.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FINE OPEN FINE CELL FOAM POLYSULPHONE PART ONE SIDE SKIN LAYER

FILTER MEMBRANE CARRY

DERWENT-CLASS: A26 A85 J01 L03 X16

CPI-CODES: A05-J06; A11-B06D; A12-E06B; A12-S04A3; A12-S04E; A12-W11A; J01-H;
L03-E01A;

EPI-CODES: X16-F02;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; P1490*R F61 ; S9999 S1332 S1309 ; S9999 S1627 S1605 ; S9999 S1343 S1309

Polymer Index [1.2]

017 ; Q9999 Q7567 ; Q9999 Q8060 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; B9999 B4580 B4568 ; N9999 N5743 ; N9999 N6699 N6655 ; N9999 N5890 N5889 ;

N9999

N6780*R N6655 ; B9999 B5243*R B4740 ; ND01

Polymer Index [1.3]

017 ; R01076 D01 D23 D22 D31 D43 D50 D84 F61 ; A999 A475

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0206 0231 1309 2318 2378 2380 2382 2386 2441 2507 2539
2607 2654

2702 2739 3242 3270

Multipunch Codes: 017 04- 05- 153 316 332 398 402 403 405 408 409 427
431 491

493 51& 541 545 546 55& 575 596 60- 623 624 627 666 687 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-158390

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-275850

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262910

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	1 0 1	7148-4F		
B 0 1 D 69/08		8822-4D		
C 0 8 L 81/06	L R F	7167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-62514	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)3月18日	(72)発明者	竹端 幸治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	高橋 洋 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	加茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 ポリスルホン系連続微小気泡体及びその製造方法

(57)【要約】

ポリスルホン系重合体からなり、少なくとも一方がスキン層を有する連続気泡体であって、スキン層の厚み等が一定の条件を満足する連続微小気泡体及びその製造方法であって、滲過膜等の適性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスルホン系重合体からなり少なくとも一方がスキン層を有する連続気泡体であって、スキン層厚みS、気泡状空隙平均直径K、ガーレー値A、空孔率φが次式を満足する気泡状の空隙が相互に連結したポリスルホン系連続微小気泡体。

$$S \leq 2 \quad (\mu\text{m}) \quad \dots (1)$$

$$K \leq 10 \quad (\mu\text{m}) \quad \dots (2)$$

$$A \leq 1000 \quad (\text{sec}/50\text{cc}) \quad \dots (3)$$

$$40 \leq \phi \leq 95 \quad (\text{体積}\%) \quad \dots (4)$$

【請求項2】 ポリスルホン系重合体をスルホンに溶解し、凝固浴に浸漬する前に表層を相分離させ、ついで水を主成分とする凝固浴中で全体を凝固製膜することを特徴とするポリスルホン系連続微小気泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

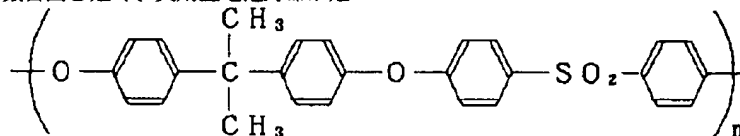
【産業上の利用分野】本発明は、逕過膜、電池用セパレータ、徐放性担体等に好適な耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐薬品性に優れた新規なポリスルホン系連続微小気泡体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリスルホン樹脂とノニオン界面活性剤を親水性有機溶剤に溶解した重合体溶液を、水等の非溶剤中に浸漬してノニオン活性剤で処理されたポリスルホン樹脂の微孔性膜を再生してアルカリ電池用セパレータを製造することが特開平2-276153号公報に提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の方法によって得られるアルカリ電池用セパレータは、電池用セパレータとしてのセパレータフィルムの界面抵抗は小さい。しかしながらアルカリ電池、特にニッケル-亜鉛電池等の樹枝状電析（デンドライト）が発生する系のセパレータとして用いた場合は、緻密層（微細孔層）厚みDが20μmより薄いためにデンドライト発生が抑制が充分ではなく、サイクル寿命が数百回と短く、実用上電池寿命が短*



本発明の連続微小気泡体は、気泡状の空隙が相互に連結し少なくとも一方がスキン層構造を有している。

【0009】本発明の連続微小気泡体は気泡状の空隙（気泡室）が三次元的に相互に連通した構造を有している。この連続微小気泡体の任意の断面には実際には連通孔部が存在するが走査型電子顕微鏡写真では連通孔部の後方にある気泡室の壁が写るため円形、楕円形、ハニカム状等の多角形もしくはひょうたん形あるいはそれらの類似構造で代表される気泡室が表れる。

*いという問題があった。

【0004】デンドライトの発生を抑えるためには、多孔質膜の孔径を小さくし、あるいは膜厚を厚くすることが望ましいと考えられるが、そうすると逆に膜の抵抗が増大し、イオンの伝導度やガスの移動度が低下してしまうため、この両者を満足する高性能セパレータの出現が期待されている。

【0005】本発明者等は、これらの問題点を解決せんと鋭意検討した結果、新規なポリスルホン系連続微小気泡体及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、ポリスルホン系重合体からなり少なくとも一方がスキン層を有する連続気泡体であって、スキン層の厚みS、気泡状空隙平均直径K、ガーレー値A、空孔率φが次式を満足する気泡状の空隙が相互に連結したポリスルホン系連続微小気泡体にある。

$$S \leq 2 \quad (\mu\text{m}) \quad \dots (1)$$

$$K \leq 10 \quad (\mu\text{m}) \quad \dots (2)$$

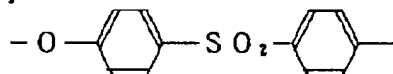
$$A \leq 1000 \quad (\text{sec}/50\text{cc}) \quad \dots (3)$$

$$40 \leq \phi \leq 95 \quad (\text{体積}\%) \quad \dots (4)$$

【0007】更に、ポリスルホン系重合体をスルホンに溶解し、凝固浴に浸漬する前に表層を相分離させ、ついで水を主成分とする凝固浴中で全体を凝固製膜してポリスルホン系連続微小気泡体を製造することにある。

【0008】本発明のポリスルホン系重合体は、繰り返し単位構造の中に

【化1】



を持つものであれば使用可能であり、中でも下記一般式で表されるものが好適に用いられる。

【化2】

※【0010】本発明においてスキン層とは、走査型電子顕微鏡で観察し、×10,000程度に拡大した場合においても表面に微細孔もしくは断面に空隙が認められない部分をいい、少なくとも一方の膜表面から内部に連続的に形成された層をいう。

【0011】本発明のスキン層を有した膜の換算孔径dは通常0.1μm以下の値であることが望ましい。

【0012】スキン層の厚みSが、2μmを超える場合は、バッテリーセパレータとして用いたときにガーレー

※50

値Aが非常に高くなり種々の物質の移動の際の抵抗が大きいため好ましくない。Sは、 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0013】本発明の気泡状空隙平均直径Kは(2)式の関係を満たすことが必要である。このような構造を有するため気泡状の空隙が気体で満たされていれば、絶縁材、断熱材等に好適に用いることができ、また種々の化学物質を充填することによって徐放性の膜として利用することができる。更にKOH水溶液を満たしてバッテリーセパレータとして用いた時には驚くべき高性能を実現することができる。

【0014】バッテリーセパレータとして、高性能を発揮する要因は充分に解明されていないが、高空孔率、高透過性で膜を貫通する流路の所々にデンドライトを抑圧する微小直結部が適当に存在し、しかも、少なくとも一方がスキン層を有するという複合的な構造のために、総合的に非常に優れた性能を有すると考えられる。

【0015】本発明の連続微小気泡体において、ガーレー値Aは(3)式の条件を満たすことが必要である。ガーレー値Aは膜のスキン層厚みS、空孔率 ϕ 、気泡状空隙平均直径K、換算孔径d、膜厚t等に依存するが、それ以外にも直接測定が困難な気泡状の空隙の相互に連結した部分を貫く孔の数についても知見を与える。ガーレー値Aが $1000\text{sec}/50\text{cc}$ より大きいと膜中の物質移動の際の抵抗が大きいため好ましくない。

【0016】本発明の空孔率 ϕ は連続気泡体の見かけの体積に占める空隙の体積の割合を、百分率で表したものであり、水銀ボロシメータ法により測定することができる。空孔率 ϕ は(4)式を満たすことが必要であり、この値が40体積%より小さいと種々の物質移動の際に抵抗が著しく大きいため好ましくなく、95体積%より大きいと機械的強度が極端に低下するため好ましくない。より好適な空孔率は60~80体積%である。

【0017】本発明の連続気泡体の膜厚tは特に限定されるものではないが、5~ $200\mu\text{m}$ 程度であればバッテリーセパレータ等に好適に用いることができる。 $200\mu\text{m}$ をこえると種々の物質移動の際の抵抗が大きく、 $5\mu\text{m}$ 未満では機械的強度が弱くなるので好ましくない。

【0018】本発明の連続気泡体は単独で用いても、構造の異なるもの等を複数枚積層して用いてもよい。また気泡状の空隙の種々の物質を充填して用いることもできる。また、不織布やフィルム、他の多孔質体を支持層あるいは活性層として積層してもよい。

【0019】以下、本発明のポリスルホン系連続微小気泡体の製造方法を説明する。まずポリスルホン系重合体を溶媒に溶解して重合体溶液を調整する。この場合のポリスルホン系重合体の良溶媒としては、凝固浴に浸漬した場合に凝固液と置換されるもの、すなわち凝固液と相溶性のある極性溶媒を使用することが好ましい。

【0020】例えば、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、モルホリン、 γ -ブチロラクトン、スルホラン等が挙げられるが、本発明の多孔質膜を得る場合は、 γ -ブチロラクトンがより好ましく、スルホランが特に好ましい。又重合体溶液は、相分離しない程度に加熱しておく必要がある。

【0021】又本発明の構造を維持する範囲内であれば、重合体溶液に第3成分を適宜加えてもよい。重合体溶液のポリスルホン系重合体濃度は5~20重量%が好適であり、20重量%を超えると得られる多孔質膜中の物質移動の抵抗が実用的な意味を持たない程大きくなり、また5重量%未満の濃度では、十分な機械的強度を持った多孔質膜が得られない。

【0022】続いて、フィルム作製用アプリケーション等を用いて重合体溶液が相分離しない温度以上に加熱した基板(ガラス板等)上に所定の厚みに流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させる。次いで、その状態のまま一定時間放置(Open Time)し、薄膜状物の表面が相分離した後、凝固浴に浸漬させる。

【0023】重合体溶液の相分離は、通常「冷却」、「溶媒の蒸発」、「貧溶媒の付加」といった要因により発生するが、本発明における相分離は、「冷却」によるものが主要因と考えられる。

【0024】本発明の相分離の具体的方法の一例としては、相分離温度(以下Tsという)より高温にて形成した薄膜状物をTsより低い温度の雰囲気下に放置して、薄膜状物を徐冷することによって行うことができる。本発明の重合体溶液組成(ポリスルホン/スルホラン=5/95~20/80(重量部))においては、Tsは約30℃である。

【0025】この時薄膜状物の冷却が不十分で相分離しない状態では、本発明の構造が得られず、一方相分離が進行しすぎると一般にガーレー値Aが高くなるため好ましくない。本発明の相分離における薄膜状物の初期の温度を決定する要因としては、重合体溶液の温度、基板の温度等があげられ、その後の冷却条件を決定する要因としては、雰囲気温度、放置時間等があげられる。

【0026】薄膜状物の初期の温度としては、Ts+5℃以上であることが好ましい。初期の温度は、重合体溶液温度、基板の温度により決定されるが、薄膜状物の熱容量は、基板の熱容量に対し、一般に非常に小さいため、基板の温度を制御することが重要である。

【0027】本発明の薄膜状物は、Ts以下に冷却される。したがって本発明の雰囲気温度はTs以下である必要がある。本発明における放置時間は、重合体溶液を薄膜状物に形成させてから、凝固浴に浸漬させるまでの時間をいい、この間に該薄膜状物をTs以下に冷却する働きを有している。

【0028】したがって、薄膜状物の初期の温度、並び

に雰囲気温度に応じて冷却に必要な最適な設定時間を適宜選択する必要があるが、雰囲気温度がRTの場合に、薄膜状物の初期の温度が35℃程度ではおよそ3〜7秒、100℃程度ではおよそ400〜500秒の放置時間が好ましい。

【0029】凝固浴の組成としては、水、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、エーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、グリセリン等のグリセロール類などポリマーを溶解しないものなら何でも用いることができるが、本発明の多孔質膜を得る場合の凝固浴は水がより好ましく、水とグリセリンを混合したものが特に好ましい。又本発明の凝固の作用を阻害しない範囲であれば、第3成分を適宜加えてもよい。

【0030】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。「部」は「重量部」を示す。「ドープ組成」は、重合体、溶媒、添加剤の比を重量%で表わした。「加熱温度」は、ドープ、基材アプリータについて表わした。

【0031】「Open Time」は、基板上に重合体溶液の薄膜状物を形成させてから、凝固浴に浸漬するまでの時間である。本実施例の雰囲気は、20℃、65%RHであった。

【0032】「膜厚t」「スキン層厚みS」「気泡状空隙平均直径K」は走査型電子顕微鏡により観察測定することにより求めた。

【0033】「平均孔径圧力からの換算孔径d」はASTM F316に記載されているエアフロー法によって測定したものであり、膜面を貫通した流路のうちの最小孔径の平均値を与えるものである。具体的には直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をミネラルオイルに5分間浸漬し、次いでメンブランフィルターホルダーに組み込み、多孔質膜の片側に20℃の清浄空気を毎分1Kg/cm²で直線的に圧力を増加させながら加圧供給して、多孔質膜の反対側にエアが透過しはじめ、その後エア透過量が増加してミネラルオイルに浸漬しない状態でのエア透過量の1/2に達した時の差圧を平均孔径圧力とした。そして次式から平均孔径dを得た。

【数1】

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{\Delta P}$$

ただしγは液体の表面張力（ミネラルオイルでは34dyne/cm）、θは接触角、ΔPは平均孔径圧力であり、cosθ=1とした。

【0034】「気泡状空隙平均直径K」は気泡状の空隙の平均直径であり、以下のようにして求められる値をいう。各々の気泡室についてこれを円に近似した場合の換算直径をK₀とし、隣接する100個の気泡室について換算直径K₀を0.1μmの単位で求める。その際に最

も個数の多い換算直径に分類された値を気泡状空隙平均直径Kとした。

【0035】透気度を示す「ガーレー値A」は、JIS P8117に記載されている透気度試験法によって測定される値であって、直径47mmに打ち抜いた多孔質膜を透気度試験器（B型）に組み込み、面積645mm²を空気50ccが通過する時間（sec）を測定することによって求めた。

【0036】「空孔率φ」は水銀ポロシメータ法によって測定した。

【0037】「電池のサイクル寿命」の測定は次の方法によった。公知の水酸化ニッケルを活物質とする焼結式ニッケルの正極と亜鉛を活物質とする亜鉛負極との間に、多孔質膜を配してアルカリ亜鉛電池を作製した。尚電解液としては9規定の水酸化カリウム溶液に1モル濃度の酸化亜鉛粉末を加えたものを用いた。アルカリ亜鉛蓄電池のサイクル寿命の測定は、上述の蓄電池を0.17Cで4時間充電した後、0.3Cで放電し、電池電圧が1.3Vに達した時点で放電を停止するという充放電条件の下で連続サイクル試験を行い、放電容量が初期容量の75%に達した時点でのサイクル数で示した。

【0038】実施例1

ポリスルホン重合体（日産化学工業（株）社製、Ude1 P-3500）13部をスルホラン87部に溶解することによって重合体溶液を調整し、ドープを50℃に加熱した。続いて、50℃に加熱したガラス板上にフィルム作製用アプリータ（50℃に加熱）を用いて250μmに流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させた。

【0039】60秒のOpen Timeの後、凝固浴中の25℃の水/グリセリン75/25に300秒間浸漬して重合体を凝固させた。次に80℃の温水に浸漬し洗浄することにより残存溶媒等を除去した後、60℃で1時間熱風乾燥して連続微小気泡体を得た。物性を表1に示した。

【0040】実施例2

Open Timeを40秒としたことを除き、実施例1と全く同様にして連続微小気泡体を製造した。物性を表1に示した。

【0041】実施例3

ドープ組成を重合体/溶媒14/86、Open Timeを65秒としたことを除き実施例1と全く同様にして連続微小気泡体を製造した。物性を表1に示した。

【0042】実施例4

ドープ組成を重合体/溶媒15/85、ドープ温度95℃、ガラス板、アプリータ各100℃、Open Time480秒としたことを除き、実施例1と全く同様にして連続微小気泡体を製造した。物性を表1に示した。

【0043】実施例1〜4の膜は本発明が特定する式

(1), (2), (3), (4) を総て満たしており電

池のサイクル寿命も1000回以上と実用上充分なものであった。

【0044】比較例1

ドープ組成を重合体/溶媒15/85、ドープ温度65℃、Open Timeを1秒としたことを除き、実施例1と全く同様にして製膜を行った。凝固浴浸漬前に薄膜状物表層の相分離が発生せず、本発明の気泡状の空隙が相互に連結した膜構造物が得られなかった。

【0045】比較例2

ドープ組成を重合体/溶媒15/85、ドープ温度35℃、Open Timeを80秒としたことを除き、実施例1と全く同様にして連続気泡体を製造した。凝固浴浸漬前に薄膜状物表層の相分離が進み過ぎた為、ガーレー値Aが高く、電池としての実用的な性能が発現されなかった。

【0046】比較例3

重合体溶液の組成を、ポリスルホン重合体/ジメチルホルムアミド/ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート(和光純薬社製)(15/82/3重量比)とし、続いてフィルム作製用アプリケーションを用いてガラス板上に厚み180μmに流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させた。

【0047】次いで凝固浴中の25℃の水に300秒間浸漬して重合体を凝固させた。次に80℃の温水に浸漬し洗浄することにより残存溶媒等を除去した後、60℃で1時間熱風乾燥して多孔質膜を得た。物性を表1に示した。

【0048】比較例4～7

ポリオキシエチレン(20)ソルビタンラウレートを、〔ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレエート〕(比較例4)、〔ポリオキシエチレン(20)ソルビタンパルミテート〕(比較例5)、〔ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート〕(比較例6)、〔ポリオキシエチレン(20)ソルビタントリオレエート〕(比較例7)としたことを除き、比較例3と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。

【0049】比較例3～6の膜はスキン層を有しておらず、しかも緻密層の厚みが薄いためにサイクル寿命が300回以下と実用上不十分なものであった。比較例7の膜はガーレー値Aが高く、電池としての実用的な性能が発現されなかった。

【0050】

【表1】

de am
amount
cycled
life

(6)

特開平5-262910

表 1

	ドープ組成 (wt%)	加熱温度 (°C)		Open Time (sec)	膜厚 t (μm)	スキン 厚み S (μm)	平均孔径 圧力からの 換算孔径 d (μm)	気泡状空隙 平均直径 K (μm)	カレ値 A (sec/ 50cc)	空孔率 φ (%)	サイクル 寿命 (サイクル)
		ドープ	基材								
実施例 1	PSF/スホラン 13 87	50	50	60	106	0.3	<0.07	0.5	430	70	> 2500
2	"	50	50	40	100	0.5	<0.07	0.8	370	68	> 2500
3	PSF/スホラン 14 86	50	50	65	126	0.4	<0.07	0.8	740	65	> 2000
4	PSF/スホラン 15 85	95	100	480	87	0.5	<0.07	0.8	300	67	> 2500
比較例 2	PSF/スホラン 15 85	35	50	80	82	0.7	<0.07	0.6	2980	65	-
3					76	0	0.09		23	82	75
4					83	0	0.09		58	83	115
5					77	0	0.13		20	80	300
6					72	0	0.11		14	81	150
7					81	0	0.11		1500	82	-

PSF:ポリスルホン

【0051】 40* 場合はデンドライトの発生を効率的に抑制することがで
 【発明の効果】本発明の多孔質膜は、耐熱性、耐酸性、 ける。
 耐アルカリ性に優れており、電池用セパレータに用いる*